

DERWENT-ACC-NO: 1976-25667X

DERWENT-WEEK: 197614

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Thermistor for high temp. reactor control - sintered  
body of **nickel-aluminium-chromium-iron-oxide spinel and  
nickel oxide**

----- KWIC -----

Title - TIX (1):  
Thermistor for high temp. reactor control - sintered body of  
**nickel-aluminium-chromium-iron-oxide spinel and nickel oxide**

Standard Title Terms - TTX (1):  
**THERMISTOR HIGH TEMPERATURE REACTOR CONTROL SINTER BODY NICKEL ALUMINIUM  
CHROMIUM IRON OXIDE SPINEL NICKEL OXIDE**



特許庁長官殿

- 1 発 明 の 名 称  
コウオンとロウ  
凸凹庭用サーミスタ  
2 発 明 者

2 発 明 者

住 所 大阪府門真市大字門真1006番地  
松下電器産業株式会社内

氏 名 マ 込 ム 淳  
(ほか1名)

- ### 3 特許出願人

住所 大阪府門真市大字門真1006番地  
名称 (582) 松下電器産業株式会社  
代表者 松 下 正 治

- 4 代 理 人      甲 571

住所 大阪府門真市大字門真1006番地  
松下電器産業株式会社内  
氏名 (5971) 弁理士 中 尾 敏 男  
(ほか1名)  
(連絡先 電話(06)453-3111 特許分室)

- ## 5 添付書類の目録

- |     |      |   |   |
|-----|------|---|---|
| (1) | 明細書  | 1 | 通 |
| (2) | 図面   | 1 | 通 |
| (3) | 委任状  | 1 | 通 |
| (4) | 願書副本 | 1 | 通 |

報公許特開公

⑪特開昭 51-22093

④3公開日 昭51. (1976) 2. 21

②①特願昭 49-94543

②②出願日 昭49.(1974)8.16

審查請求      未請求      (全4頁)

室内整理番号

6377 57

⑤②日本分類

62 A221-1

⑤① Int. Cl<sup>2</sup>.

НОВ 1/08

HOIC 7/04



- ### 1、要項の名称

西口庄用サ-ミクス

- ## 2、允許國家團體

0.003 ~ 7.0 モル % の範圍のスピネル型固溶体  $\text{Ni}(\text{Al}_{\pi}\text{Cr}_{\gamma}\text{Fe}_{\eta})_2\text{O}_4$  (ただし、 $\pi + \gamma + \eta = 1$ 、 $0.003 \leq \pi \leq 0.96$ 、 $0.02 \leq \gamma \leq 0.96$ 、 $0.003 \leq \eta \leq 0.70$ ) と 0.01 ~ 3.0 モル % の  $\text{NiO}$  とからなることを特徴とするスピネル系セラミックス。

- ### 3、 發明の詳細を説明

本発明は300~1300℃という高温で使用する事のできるサーモスタットに関するものである。

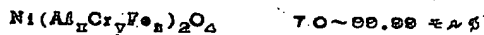
最近、300℃以上の高温での使用に耐えうるサーミスタが強く要求されている。その一例として、自動車の排気ガス( $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{C}_m\text{H}_n$ )を完全燃焼させるためのサーマルリアクタの温度制御(600~1000℃)への応用がある。従来はこのような要求に耐えることのできる高温用サーミスタ材料としてスピネル型酸塩の固溶体

$$\text{Ni}(\text{Al}_x\text{Cr}_y\text{Fe}_z)_2\text{O}_4 \quad (x + y + z = 1, 0.008 \leq x \leq 0.88, 0.08 \leq y \leq 0.98, 0.008 \leq z \leq 0.70)$$

を提出した (特開 48-70317号)。

本発明はこのようなスビネル型固溶体  $Ni(Al_{1-x}Cr_yFe_x)_2O_4$  からなるサーミスタの特性をさらに改良し向上させたものである。サーミスタは使用目的や用途に応じて種々の抵抗値とB定数とが要求される。したがって、サーミスタを製造する上で、同一成分の材料を用いて、その成分比を変えるだけで使用用途での抵抗値およびB定数を広範囲に自由に実現することが可能である。この意味で上記スビネル型固溶体の固溶体を用いたサーミスタ材料は固溶体の成分  $Al, Cr$ , および  $Fe$  の比率を変えることにより、抵抗値およびB定数を変えることができるので有用な材料である。本発明の特長は、このスビネル型固溶体  $Ni(Al_{1-x}Cr_yFe_x)_2O_4$  にその組成成分である  $NiO$  を加えることによって、より広範囲に抵抗値およびB定数を実現する点にある。さらに立位  $NiO$  を加えることにより正方形の正方形抵抗係数が取られる点にある。

本発明のサーミスタ型温度計の組成は



からなっている。ただし、 $x$ 、 $y$ および $z$ の範囲は

$$x + y + z = 1$$

$$0.008 \leq x \leq 0.85$$

$$0.02 \leq y \leq 0.98$$

$$0.008 \leq z \leq 0.75$$

である。この $x$ 、 $y$ および $z$ の値は800℃以上の温度で使用でき、さらに1300℃までの高温でも使用できる。組成の範囲をもって決められている。

本発明の組成範囲内の材料は、たとえば温度800℃において直線電圧6V印加下での100時間後の抵抗変化率がいずれも10%以下であり、さらに1000時間後の抵抗変化率がいずれも100%以下で、直線負荷寿命特性において優れている。スピネル型固溶体 $\text{Ni}(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Fe}_x)_2\text{O}_4$ に対してNiOを添加していくと、1300℃付近の

温度における抵抗値はほとんど変化せずに、800～1000℃の温度における抵抗値が小さくなりB定数も減少する。しかし、添加するNiOの量が20モル%を超える組成になるとB定数はほぼ一定で300℃～1300℃の温度における抵抗値が大きくなっていく。このようにNiOの添加量と抵抗値およびB定数の変化の関係は本発明のスピネル型固溶体のすべての組成範囲( $x + y + z = 1$ ,  $0.008 \leq x \leq 0.85$ ,  $0.02 \leq y \leq 0.98$ ,  $0.008 \leq z \leq 0.75$ )においてみられるが、特に $\text{Al}_2\text{O}_3$ 成分の多い固溶体、すなわち $x$ の値の大きい組成においてこのような傾向が顕著にみられる。またNiOを添加すると直線負荷寿命特性は改善されるが、しかしNiOの添加量が30モル%を超えると実用上使用でB定数劣化してくる。

以下実施例を挙げて説明する。

市販の試薬等級NiO,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の各成分を1試に示すような組成になるように所定量配合し、メノウらいかい機で固式配合を2時間、破式配合を2時間行なった後、これらの混合物を

6000psi/φの加圧力で成形し、それぞれ第1段に示した所定の温度で3時間焼成した。この焼成物をメノウらいかい機で3時間粉砕し、蒸留水をφ1mmに加えて混合し、32メッシュのふるいにかけて過渡した。これらの過渡粉末を特殊な金型を用いて加圧力8000psi/φで円柱形に成形した。その大きさは直径2mm、長さ4mmである。この成形時に、電極およびリード線として直径0.25mmの白金線を2本平行に円柱形成形体の中に入れて入れた。平行に挿入した2本の白金線の間隔は1mmに固定した。これらの成形試料を二硫化モリブデンヒータ炉および白金・ロジウムヒータ炉を用いて第1段に示した所定の温度で3時間焼成した。

このようにして得た各試料について、ブリッジ抵抗計およびメグオーム計を用いて、抵抗の温度変化を常温から1400℃にわたって測定した。その結果を図に示す。図の符号は試料番号と対応させている。この時の600℃と1000℃との温度における抵抗値およびその温度間におけるB定数を図2段に示す( $B = R_{1000}/R_{600}$ に於いてRは抵抗

値、Tは絶対温度、BはB定数)。さらに、実用上必要なる負荷寿命特性を測定した。試料を800℃の温度に保持し、直線電圧6Vを連続印加して抵抗の時間変化を測定した。その結果得られた100時間後および1000時間後の抵抗変化率

$$\left( \frac{R_t - R_0}{R_0} \right) \times 100\%$$

( $R_t$ : t 時間後の抵抗値、 $R_0$ :

: 出発時の抵抗値)を図2段に示す。

試料1はNiOを加えなかった試料であり、試料9は本発明の比較例である。このようにNiOを0.01モル%から30モル%までの範囲で添加し含有させることによってサーミスタ素子の抵抗値およびB定数を大巾に低減することができるとともに、直線負荷寿命を長くすることもできる。また図から明らかなように、抵抗変化は広い温度範囲にわたって認められ、その使用可能な温度範囲をより一層拡大することができる。

試料	スズ・アルミ化合物の化学式	スズの量 (重量%)	NiOの量 (重量%)	低圧側 (°C)	高圧側 (°C)
1	$\text{Ni}(\text{Al}_{0.3}\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.2})_2\text{O}_4$	100	0	1260	1620
2	/	99.99	0.01	1260	1620
3	/	99.9	0.1	1280	1620
4	/	99	1	1260	1620
5	/	98	2	1200	1600
6	/	90	10	1200	1600
7	/	80	20	1200	1600
8	/	70	30	1200	1600
9	/	60	40	1200	1600

10	$\text{Ni}(\text{Al}_{0.89}\text{Cr}_{0.14}\text{Fe}_{0.0008})_2\text{O}_4$	90	10	1300	1660
11	$\text{Ni}(\text{Al}_{0.89}\text{Cr}_{0.02}\text{Fe}_{0.13})_2\text{O}_4$	90	10	1200	1600
12	$\text{Ni}(\text{Al}_{0.04}\text{Cr}_{0.96}\text{Fe}_{0.0008})_2\text{O}_4$	90	10	1300	1660
13	$\text{Ni}(\text{Al}_{0.003}\text{Cr}_{0.99}\text{Fe}_{0.0046})_2\text{O}_4$	90	10	1250	1620
14	$\text{Ni}(\text{Al}_{0.28}\text{Cr}_{0.08}\text{Fe}_{0.7})_2\text{O}_4$	90	10	1150	1500
15	$\text{Ni}(\text{Al}_{0.008}\text{Cr}_{0.29}\text{Fe}_{0.707})_2\text{O}_4$	90	10	1160	1600
16	$\text{Ni}(\text{Al}_{0.02}\text{Cr}_{0.97}\text{Fe}_{0.008})_2\text{O}_4$	95	5	1250	1620
17	$\text{Ni}(\text{Al}_{0.05}\text{Cr}_{0.95}\text{Fe}_{0.046})_2\text{O}_4$	95	5	1200	1620

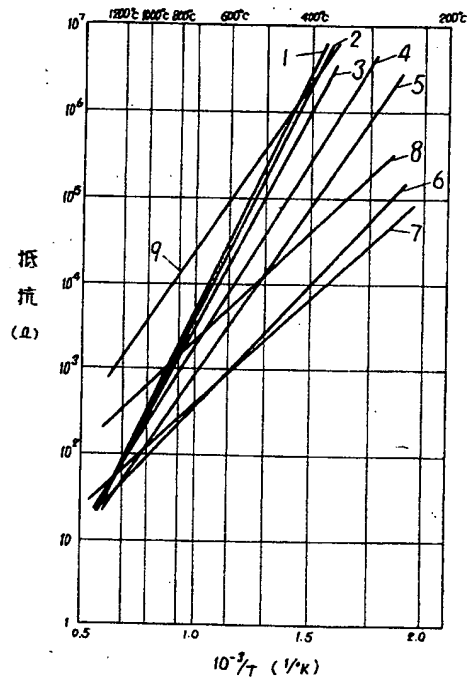
試料	抵抗 (Ω)		B 定数 (K)	磁気化率 (ΔM/M <sub>0</sub> × 1000)	
	600 °C	1000 °C		100 時間	1000 時間
1	$3.2 \times 10^4$	$3.2 \times 10^2$	12800	1.2	5.0
2	$2.6 \times 10^4$	$3.0 \times 10^2$	12400	1.1	4.3
3	$1.8 \times 10^4$	$2.7 \times 10^2$	11600	0.4	2.9
4	$8.2 \times 10^3$	$2.1 \times 10^2$	10200	0.1	2.0
5	$3.3 \times 10^3$	$1.4 \times 10^2$	8800	0.8	3.2
6	$1.0 \times 10^3$	$9.6 \times 10$	6600	1.6	7.6
7	$6.7 \times 10^2$	$1.2 \times 10^2$	5800	3.2	27
8	$6.2 \times 10^3$	$6.3 \times 10^2$	5900	8.6	66
9	$3.0 \times 10^4$	$3.9 \times 10^3$	5700	43	270
10	$6.6 \times 10^5$	$3.6 \times 10^4$	8100	6.0	48

11	$3.9 \times 10^4$	$2.8 \times 10^4$	7300	8.4	61
12	6.3	3.0	1600	7.6	69
13	$1.3 \times 10$	7.7	1400	4.3	34
14	$7.3 \times 10$	$1.6 \times 10$	4200	5.7	43
15	$5.1 \times 10^2$	$1.0 \times 10^2$	4500	5.2	36
16	7.6	4.0	1600	5.1	36
17	$3.3 \times 10^2$	$7.9 \times 10$	4000	1.3	6.7

4. 図面の簡単な説明

図は、本発明にかかる高抵抗用サーミスタの代表的実施例の温度と抵抗との関係を、比較例のそれと対比させて示したものである。

代理人の氏名 弁理士 中 尾 敏 男 ほか1名



6 前記以外の発明者および代理人

(1) 発明者

住 所 大阪府門真市大字門真1006番地  
松下電器産業株式会社内  
氏 名 早 川 茂

(2) 代理人

住 所 大阪府門真市大字門真1006番地  
松下電器産業株式会社内  
氏 名 (6152) 弁理士 粟 野 重 孝